

Warmfeste Aluminiumlegierung für Wärmetauscher

Die Erfindung betrifft eine warmfeste Aluminiumlegierung für Wärmetauscher, ein Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumbandes oder -bleches für Wärmetauscher sowie ein entsprechendes Aluminiumband oder -blech.

Im Automobilbereich werden zunehmend Wärmetauscher, bestehend aus Aluminium bzw. Aluminiumlegierungen eingesetzt. Dabei hat die Verwendung von Aluminium an Stelle der früher gebräuchlichen Buntmetall-Wärmetauscher bei vergleichbarer Größe und Leistung das Gewicht der Wärmetauscher nahezu halbiert. Die Wärmetauscher aus Aluminium bzw. einer Aluminiumlegierung werden heutzutage im Kraftfahrzeug zumeist zur Kühlung des Kühlwassers, Öls, als Ladeluftkühler und in Klimaanlage eingesetzt.

Wärmetauscher für Kraftfahrzeuge werden üblicherweise aus Aluminiumbändern oder -blechen hergestellt, in dem die einzelnen vorgefertigten Komponenten des Wärmetauschers, wie beispielsweise Lamellen, Rohre und Verteiler, durch Löten miteinander verbunden werden. Die Belastungen, die im praktischen Einsatz auf derart hergestellte, in Kraftfahrzeugen eingebaute Bauteile aufgrund von stoßartigen Erschütterungen, länger andauernden Vibrationen, Korrosion hohen Betriebsdrücken, hohe Betriebstemperaturen und Temperaturwechseln einwirken, sind erheblich. Trotz der erheblichen Belastungen und steigenden Betriebsdrücken der Wärmetauscher im Kraftfahrzeug besteht weiterhin der Trend zur Gewichtseinsparung im Kraftfahrzeug und damit zu einer weiteren Wanddickenreduzierung der Wärmetauscher. Darüber hinaus ergeben sich aus den verschärften Gesetzgebungen in

BESTÄTIGUNGSKOPIE

der EU und den USA hinsichtlich der Abgasnormen zusätzlich höhere Betriebstemperaturen, beispielsweise von Ladeluftkühlern, so dass die Anforderungen an die Warmfestigkeit der Aluminiumlegierung nach dem Löten weiter steigen. Mit den bisher eingesetzten Aluminiumlegierungen für Wärmetauscher konnten Werte hinsichtlich der die Festigkeit bestimmenden Streckgrenze $R_{p0,2}$ nur von weniger als 65 MPa, bei hohen Temperaturen von etwa 250 °C deutlich weniger als 65 MPa, nach dem Löten erreicht werden. Diese Werte für die Streckgrenze genügen vor dem Hintergrund weiterer Wandreduzierungen den zukünftigen Anforderungen an Wärmetauscher nicht mehr. Um die Warmfestigkeit von Aluminiumlegierungen zu steigern, ist es bekannt, beispielsweise die Elemente Ni, Zr oder seltene Erden in mehr oder weniger hohen Dosen der Aluminiumlegierung zu zulegieren. Diese Legierungsbestandteile sind jedoch üblicherweise nicht in Aluminiumlegierungen enthalten und zeigen schädliche Effekte in anderen Anwendungsfällen als gelötete Wärmetauscher. Insofern stellt die Zulegierung der oben genannten Legierungsbestandteile ein großes Problem hinsichtlich der Recyclingfähigkeit der Aluminiumlegierung auch vor dem Hintergrund der EU-Altautoverordnung dar. Die am häufigsten verwandten Verfahren zur Herstellung von Wärmetauschern sind einerseits das Vakuumlöten ohne Flussmittel sowie andererseits das Schutzgaslöten mit nicht-korrosiven Flussmitteln. Die bisher beim Vakuumlöten von Wärmetauschern eingesetzten kaltaushärtbaren Aluminiumlegierungen, beispielsweise die Aluminiumlegierung AA6063 ($AlMg_{0,7}Si$), AA6061 ($AlMg_{1Si}Cu$) oder AA6951 ($AlMg_{0,6Si}Cu$) weisen relativ hohe Magnesiumgehalte auf und werden in der Regel mit hoch Mg-haltigen Loten, wie beispielsweise AA4004, gelötet, um einerseits beim Lötprozess im Vakuum durch „Gettern“ eine Oxidation des geschmolzenen Aluminiumlots auf den zu

lötenden Bauteilen zu verhindern und damit eine einwandfreie Lötverbindung ohne Flussmittel zu gewährleisten sowie um andererseits bei einer Kaltauslagerung nach dem Löten hohe Festigkeitswerte der gelöteten Wärmetauscher zu erzielen. Nachteilig beim Vakuumlöten ist nun, dass die Aufrechterhaltung des Vakuums und die Reinheitsanforderungen an die zu lötenden Bauteile kostenintensiv sind. Das alternative Schutzgaslöten erfordert zwar unter diesen Gesichtspunkten weniger Aufwand, da das Löten in einer Schutzatmosphäre aus einem inerten Schutzgas, beispielsweise Stickstoff, geschieht. Ferner ermöglicht das Schutzgaslöten bis zu 20 % kürzere Lötzyklen, jedoch ist der Einsatz der vom Vakuumlöten bekannten Aluminiumlegierung mit hohem Magnesiumgehalt nicht möglich, da das Magnesium während des Lötens mit den nicht-korrosiven Flussmitteln reagiert. Die Verarbeitbarkeit kann durch den Einsatz teurer Cäsiumhaltiger Flussmittel bis hin zu höheren Mg-Gehalten ausgedehnt werden. Das Schutzgaslöten, auch CAB-Löten genannt, ist das wichtigste Verfahren zur Herstellung von Wärmetauschern für die Automobilindustrie. Daneben steht noch das Salzbadlöten zur Verfügung, bei welchem die Bauteile vorgewärmt und anschließend in ein Salzbad eingetaucht werden. Das Salzbad ist gleichzeitig Flussmittel und Transportmedium für die Wärme. Das flüssige Salz reagiert mit der Oxidhaut und ermöglicht die Benetzungsreaktion des durch das Flussmittel geschützten Lotes. Nach der Haltezeit auf Löttemperatur werden die Wärmetauscher aus dem Salzbad herausgefahren, wobei der Ablauf des flüssigen Salzes gewährleistet werden muss. Da die Flussmittel beim Salzbadlöten in der Regel hygroskopisch sind und Chloride enthalten, müssen alle Wärmetauscher nach dem Salzbadlöten in einem mehrstufigen Verfahren gereinigt werden, um Korrosionsprobleme zu vermeiden. Um ein Aufschmelzen der Aluminiumkernlegierung

der zu lötenden Wärmetauscherelemente in einem der drei beschriebenen Lötverfahren zu verhindern, sollte die Aluminiumlegierung darüber hinaus eine Solidustemperatur von mindestens 620 °C aufweisen.

Hiervon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Aluminiumlegierung und ein Aluminiumband oder -blech zur Verfügung zu stellen, welche bzw. welches bei guter Recyclingfähigkeit eine Solidustemperatur von mindestens 620 °C und gleichzeitig eine verbesserte Warmfestigkeit nach dem Löten aufweist. Darüber hinaus liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines entsprechenden Aluminiumbandes oder -bleches vorzuschlagen.

Die oben hergeleitete Aufgabe wird gemäß einer ersten Lehre der vorliegenden Erfindung durch eine Aluminiumlegierung für Wärmetauscher dadurch gelöst, dass die Aluminiumlegierung die folgenden Legierungsbestandteile in Gew.-% aufweist:

$$0,3 \text{ \%} \leq \text{Si} \leq 1 \text{ \%},$$

$$\text{Fe} \leq 0,5 \text{ \%},$$

$$0,3 \text{ \%} \leq \text{Cu} \leq 0,7 \text{ \%},$$

$$1,1 \text{ \%} \leq \text{Mn} \leq 1,8 \text{ \%},$$

$$0,15 \text{ \%} \leq \text{Mg} \leq 0,6 \text{ \%},$$

$$0,01 \text{ \%} \leq \text{Cr} \leq 0,3 \text{ \%},$$

$$\text{Zn} \leq 0,1 \text{ \%},$$

$$\text{Ti} \leq 0,3 \text{ \%},$$

unvermeidbare Begleitelemente einzeln max. 0,1 %, in Summe max. 0,15 % sowie als Rest Aluminium.

Die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung zeichnet sich nicht nur dadurch aus, dass sie eine Solidustemperatur von mehr als 620 °C aufweist, sie besitzt zudem eine besonders hohe Warmfestigkeit nach dem Löten. Mit der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung können Wärmetauscherelemente, beispielsweise Rohre, hergestellt werden, deren Streckgrenze $R_{p0,2}$ nach dem Löten der Wärmetauscher sowohl bei Raumtemperatur als auch bei einer Prüftemperatur von 250°C mehr als 65 MPa beträgt. Im Vergleich zu den üblichen Aluminiumlegierungen, insbesondere einer AA3005-Legierung, weisen aus der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung hergestellte Wärmetauscherelemente damit eine über 20 % höhere Warmfestigkeit, insbesondere auch bei Temperaturen bis 265 °C auf. Die erreichbare Warmfestigkeit wird darauf zurückgeführt, dass mit der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung eine hohe Sekundärphasendichte durch Kombination eines erhöhten Si- Mn- und Cr-Gehaltes erreicht wird. Zusätzlich hat die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung ein positiveres Korrosionspotential von -750 mV. Aus der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung hergestellte Elemente wie Rohre, Rohrböden, Seitenteile oder Scheiben eines Wärmetauschers ermöglichen eine Auslegung des Korrosionsdesigns des Wärmetauschers, so dass die genannten Elemente des Wärmetauschers eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Darüber hinaus zeigt die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung lediglich eine geringe Kaltaushärtung, so dass die aus der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung bestehenden Aluminiumbänder oder -bleche keiner Lagerzeitbeschränkung vor der Verarbeitung bzw. dem Verformen vor dem Löten unterliegen.

Nach dem Löten von Bauelementen eines Wärmetauschers aus der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung hat sich ferner

überraschenderweise herausgestellt, dass trotz des erhöhten Cu-Gehaltes eine gute Korrosionsbeständigkeit erzielt wird.

Der Legierungsanteil des Legierungsbestandteils Si von 0,3 bis 1,0 Gew.-% führt in Kombination mit den Legierungsanteilen der übrigen Legierungsbestandteile dazu, dass die Festigkeit der Aluminiumlegierung nach dem Löten ausreichend hoch ist und gleichzeitig der Schmelzpunkt nicht absinkt. Wird dieser Bereich des Si-Gehaltes verlassen, so wird bei Unterschreitung der Untergrenze des Si-Gehaltes die Festigkeit der Aluminiumlegierung nach dem Löten zu gering und beim Überschreiten der Obergrenze des Si-Gehaltes verringert sich die Solidustemperatur auf einen Wert unter 620 °C. Die Beschränkung des Fe-Gehaltes der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung auf maximal 0,5 Gew.-% verbessert in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Cu-Gehalt die Korrosionsbeständigkeit der Aluminiumlegierung nach dem Löten. Beim Löten verarmen die oberflächennahen Schichten des Kernmaterials aus der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung an Kupfer, so dass sich ein schützender Potentialgradient zum edleren Kernmaterial mit höherem Cu-Gehalt ausbildet. Dieses Verhalten der Aluminiumlegierung beim Löten wird durch den geringen Eisengehalt gefördert. Die Warmfestigkeit der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung sinkt bei einem Cu-Gehalt von weniger 0,3 Gew.-% deutlich ab, bei Überschreitung der Obergrenze des Cu-Gehaltes neigt die Aluminiumlegierung dagegen zu Warmrissigkeit beim Gießen. Darüber hinaus ergeben sich auch Korrosions- und Lötprobleme bei höheren Cu-Gehalten, dadurch dass die oberflächennahen Schichten des Kernmaterials, trotz Verarmung, einen relativ hohen Cu-Gehalt aufweisen. Der Mn-Gehalt der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung

bestimmt einerseits die Größe der Ausscheidungen. Andererseits hat der Mn-Gehalt auch Einfluss auf die Warmfestigkeit. Wird der untere Grenzwert von 1,1 Gew.-% an Mangan in der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung unterschritten, verringert sich die Warmfestigkeit der Aluminiumlegierung. Eine Erhöhung des Mangangehaltes oberhalb der Obergrenze von 1,8 Gew.-% führt dagegen zu groben Ausscheidungen im Gefüge, welche insgesamt das Umformvermögen der Aluminiumlegierung negativ beeinträchtigen. Die Festigkeit der Aluminiumlegierung nach dem Löten wird zusätzlich durch den Mg-Gehalt beeinflusst. Eine Verringerung des Mg-Gehaltes unterhalb von 0,15 % führt zu einer mangelnden Festigkeit der Aluminiumlegierung. Durch die Obergrenze des Mg-Gehaltes auf 0,6 Gew.-% wird gewährleistet, dass die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung mit allen drei gängigen Lötverfahren, dem Vakuum-, CAB- und Salzbadlötverfahren, lötfähig ist. Der erfindungsgemäße Cr-Gehalt der Aluminiumlegierung von mindestens 0,01 Gew.-% stellt einerseits sicher, dass die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung eine ausreichende Warmfestigkeit aufweist. Andererseits wird die Umformbarkeit der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung dadurch gewährleistet, dass der Cr-Gehalt auf maximal 0,3 Gew.-% beschränkt ist, weil im Falle der Überschreitung grobe Ausscheidungen im Kristallgefüge der Aluminiumlegierung zu finden sind. Damit die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung ideal zur Herstellung von Rohrband, Rohrbodenband, Seitenteilband und Scheibenband geeignet ist, wird der Zn-Gehalt der Aluminiumlegierung auf maximal 0,1 Gew.-% beschränkt. Ein höherer Zn-Gehalt lässt das Korrosionspotential der Aluminiumlegierung sinken, so dass die Aluminiumlegierung, beispielsweise zu unedel gegenüber Zn-freien Lamellen ist. Schließlich wird mit Hilfe des erfindungsgemäßen Ti-

Gehaltes von maximal 0,3 Gew.-% gewährleistet, dass keine groben Ausscheidungen in der Aluminiumlegierung gebildet werden, die wiederum das Umformvermögen der Aluminiumlegierung negativ beeinflussen.

Weist die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung, gemäß einer nächsten weitergebildeten Ausführungsform, die folgenden Anteile an Legierungsbestandteilen in Gew.-% auf:

$$0,15 \% \leq \text{Mg} \leq 0,3 \%$$

$$\text{Zn} \leq 0,05 \%$$

$$0,01 \% \leq \text{Ti} \leq 0,3 \%,$$

kann die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung ohne teure cäsiumhaltige Flussmittel nach dem CAB-Lötverfahren verarbeitet werden, wobei gleichzeitig durch den Ti-Gehalt die Gefahr von Rissen beim Erstarren des Walzbarrens verringert und durch den verringerten Zn-Gehalt das Korrosionspotential vergrößert wird.

Einen sehr guten Kompromiss aus maximaler Festigkeit nach dem Löten und gleichzeitig hoher Solidustemperatur wird, gemäß einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung, dadurch erreicht, dass die Aluminiumlegierung folgende Anteile der Legierungsbestandteile Si, Fe und Mn in Gew.-% aufweist:

$$0,5 \% \leq \text{Si} \leq 0,8 \%,$$

$$\text{Fe} \leq 0,35 \%,$$

$$1,1 \% \leq \text{Mn} \leq 1,5 \, \%.$$

Gemäß einer zweiten Lehre der Erfindung wird die oben hergeleitete Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumbandes oder -bleches für Wärmetauscher

dadurch gelöst, dass ein Walzbarren aus einer erfindungsgemäßen warmfesten Aluminiumlegierung im Stranggussverfahren gegossen wird, der Walzbarren vor dem Warmwalzen bei 400 bis 500 °C vorgewärmt wird, der Walzbarren zu einem Warmband gewalzt wird, wobei die Warmbandtemperatur 250 bis 380 °C beträgt, das Warmband auf eine Warmbanddicke von 3 bis 10 mm am Ende des Warmwalzens gewalzt wird und das Warmband auf Enddicke kaltgewalzt wird. Durch Kombination der beschriebenen Verfahrensmerkmale zur Herstellung eines Aluminiumbandes in Verbindung mit der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung kann ein Aluminiumband hergestellt werden, welches eine hohe Sekundärphasendichte aufweist. Aufgrund der hohen Sekundärphasendichte weist ein erfindungsgemäßes Aluminiumband oder -blech bei Raumtemperatur und bei einer Temperatur von 250 °C eine hohe Warmfestigkeit auf. Die Streckgrenze $R_{p0,2}$ des Aluminiumbandes beträgt mehr als 65 MPa bei den genannten Temperaturen.

Soll das erfindungsgemäße Aluminiumband oder -blech ein Seitenteilband, Scheibenband oder Rohrbodenband sein, so kann, gemäß einer nächsten weitergebildeten Ausführungsform der Erfindung, der Walzbarren vor dem Vorwärmen homogenisiert werden. Aufgrund der Umformungen, welche zur Herstellung eines Rohrbodens, Seitenteils oder einer Scheibe eines Wärmetauschers notwendig sind, sollte das Aluminiumband vor der Verarbeitung zu einem der letztgenannten Elemente eines Wärmetauschers ein maximales Umformvermögen aufweisen. Dieses wird durch die Homogenisierung vor dem Vorwärmen des Walzbarrens gewährleistet. Sofern das erfindungsgemäße Aluminiumband keinen starken Umformungen vor dem Löten unterzogen werden muss, wie beispielsweise bei der Herstellung von Rohren, kann auf eine Homogenisierung vor dem Vorwärmen verzichtet werden. Durch die Homogenisierung vor dem Vorwärmen

verringert sich zwar die Streckgrenze $R_{p0,2}$ des Aluminiumbandes. Allerdings beträgt die Streckgrenze $R_{p0,2}$ immer noch mehr als 50 MPa, insbesondere auch bei Prüftemperaturen von 250 °C, so dass Streckgrenzen erzielt werden, die weit über denen der Standard-Legierung AA 3003 liegen.

Das Umformvermögen des Aluminiumbandes kann dadurch weiter gesteigert werden, dass das Warmband bei einer Temperatur von 300 bis 450 °C zwischengeglüht wird. Alternativ oder kumulativ hierzu besteht die Möglichkeit das Aluminiumband beim Kaltwalzen vor Erreichen der Enddicke bei einer Temperatur von 300 bis 450 °C zwischenzuglühn. Durch die Zwischenglühungen werden Verfestigungen, die im Aluminiumband aufgrund von Umformungen entstanden sind, weitestgehend wieder abgebaut. Die zuvor genannten Verfahrensschritte stellen ein maximales Umformvermögen beim Kaltwalzen des Aluminiumbandes oder -bleches sicher.

Der Endzustand des Aluminiumbandes wird, gemäß einer weitergebildeten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, dadurch eingestellt, dass nach dem Kaltwalzen eine Zustandsglühung auf den Endzustand bei einer Temperatur von 250 bis 400 °C erfolgt. Wird das Aluminiumband für die Herstellung von Rohrböden, Seitenteilen oder Scheiben eines Wärmetauschers verwendet, erfolgt nach dem Kaltwalzen ein Weichglühen. Werden Rohre aus dem Aluminiumband hergestellt, welches keine starken Umformungen erfordert, wird das Aluminiumband nach dem Kaltwalzen lediglich rückgeglüht.

Gemäß einer nächsten weitergebildeten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach dem Vorwärmen der Walzbarren ein- oder zweiseitig mit Platinen aus einer anderen Legierung versehen. Damit können die Eigenschaften

der mit einer Platine versehenen, plattierten Seite des Kernbarrens nahezu unabhängig von der Aluminiumkernlegierung eingestellt werden. Beispielsweise kann durch Plattieren mit einem Aluminiumlot die Prozesssicherheit beim Löten der Wärmetauscherelemente gesteigert werden. Daneben können auch andere Platinen aus Nicht-Lotlegierungen auf den Aluminiumkernbarren angebracht werden, beispielsweise Korrosionsschutz-Plattierungen. Wird eine Platine aus Aluminiumlot verwendet, wird beim Warmwalzen die Aluminiumlotschicht mit dem Kernbarren kalt verschweißt, so dass das Aluminiumband eine gleichmäßige Plattierschicht eines Aluminiumlotes aufweist. Dies führt beim Löten zu besonders homogenen und gleichmäßigen Lötverbindungen zwischen den einzelnen Elementen des Wärmetauschers. Bei einseitiger Plattierung mit einem Aluminiumlot besteht darüber hinaus die Möglichkeit, die andere Seite mit einer anderen Aluminiumlegierung, beispielsweise mit einer als Korrosionsschutz dienenden Aluminiumlegierung, zu plattieren oder zu beschichten. Aluminiumrohre für Wärmetauscher werden je nach Bedarf ein- oder zweiseitig plattiert. Das Aluminiumband für Seitenteile werden dagegen normalerweise einseitig plattiert. Rohrböden und Scheiben eines Wärmetauschers werden dagegen zumeist zweiseitig plattiert verwendet.

Denkbar ist auch die Anwendung anderer alternativer Lotapplikationsverfahren in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Aluminiumband.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumbandes kann, gemäß einer nächsten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, dadurch verbessert werden, dass als Aluminiumlot eine Aluminiumlegierung mit 6 bis 13 % Si, insbesondere eine AlSi_{7,5}- oder AlSi₁₀-

Legierung verwendet wird. Aufgrund des hohen Si-Gehaltes des Lotes diffundiert das Silizium aus dem Lot in den Kern des Aluminiumbandes hinein und führt dort zur Ausbildung eines Ausscheidungssaumes aus AlMnSi-Phasen, die im Vergleich zur Kernlegierung ein negatives Korrosionspotential aufweisen. Bei einem Korrosionsangriff auf ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Aluminiumbandes entwickelt sich die Korrosion daher entlang der Länge des Aluminiumbandes bzw. entlang des Ausscheidungssaumes. Der Kern des Aluminiumbandes bleibt korrosionsfrei und eine Perforation, beispielsweise eines aus einer entsprechenden Aluminiumlegierung hergestellten Rohres, kann somit vermieden werden. Die genannten Aluminiumlegierung mit 6 bis 13 Gew.-% Si, welche als Aluminiumlot verwendet werden, können neben Si auch weitere Elemente, beispielsweise 0,5 - 2 Gew.-% Zn, enthalten.

Wird das Aluminiumband beim Kaltwalzen auf eine Enddicke von 0,1 bis 2 mm kaltgewalzt, können Wärmetauscher mit verringerter Wandstärke hergestellt werden, welche trotzdem den gesteigerten zukünftigen Betriebsanforderungen genügen.

Die oben hergeleitete Aufgabe wird ferner gemäß einer dritten Lehre der vorliegenden Erfindung durch ein Aluminiumband oder -blech aus einer erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung dadurch gelöst, dass das Aluminiumband oder -blech nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wird.

Vorzugsweise ist das Aluminiumband oder -blech ein Rohrband, ein Rohrbodenband, ein Seitenteilband oder ein Scheibenband zur Herstellung eines Wärmetauschers. Mit dem erfindungsgemäßen Rohrband, Rohrbodenband, Seitenteilband

oder Scheibenband können entsprechende Elemente des Wärmetauschers, Rohre, Rohrböden, Seitenteile oder Scheiben hergestellt werden, welche trotz der geringeren Wandstärke allen übrigen Anforderungen, insbesondere hinsichtlich des Umformvermögens vor dem Lüten und der Streckgrenze bei Raum- und Betriebstemperatur genügen.

Das Gewicht der Wärmetauscher kann, gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Aluminiumbandes, dadurch reduziert werden, dass das Rohrband eine Enddicke von 0,15 bis 0,6 mm, vorzugsweise 0,15 bis 0,4 mm, das Rohrbodenband eine Enddicke von 0,8 bis 2,5 mm, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 mm, das Seitenteilband eine Enddicke von 0,8 bis 1,8 mm, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 mm oder das Scheibenband eine Enddicke von 0,3 bis 1,0 mm, vorzugsweise 0,3 bis 0,5 mm aufweist.

Es gibt nun eine Vielzahl von Möglichkeiten die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung, das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumbandes für Wärmetauscher sowie das Aluminiumband weiterzubilden und auszugestalten. Hierzu wird einerseits verwiesen auf die den unabhängigen Patentansprüchen 1, 4 und 12 nachgeordneten Patentansprüchen sowie auf die Beschreibung von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit der Zeichnung. In der Zeichnung zeigt

Fig. 1 eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Aluminiumbandes und

Fig. 2 in einer perspektivischen Ansicht einen Wärmetauscher für Kraftfahrzeuge.

In Fig. 1 ist schematisch ein erstes Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines Aluminiumbandes oder -bleches für Wärmetauscher gemäß der zweiten Lehre der vorliegenden Erfindung dargestellt. In einem ersten Schritt zeigt die Fig. 1 den Barrenguss 1. Nach dem Legieren des flüssigen Metalls werden sowohl die Aluminiumlegierung für den Kern als auch die Legierung zum Plattieren, beispielsweise ein Aluminiumlot als Barren gegossen. Der Plattierbarren wird üblicherweise vorgewärmt, bis zur gewünschten Dicke warmgewalzt und der Länge nach zur Platine geteilt. Allerdings kann die Platine auch unter Anwendung alternativer Verfahren, beispielsweise durch Abtrennen von einem Walzbarren, hergestellt werden. Der Kernbarren aus einer erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung kann optional abhängig vom zu fertigenden Walzprodukt vor dem Vorwärmen homogenisiert werden. Wird beispielsweise ein Rohrband für Wärmetauscher mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt, kann jedoch auch auf eine Homogenisierung vor dem Warmwalzen verzichtet werden, da das Rohrband bis zur Herstellung eines Rohres für Wärmetauscher keinen großen Umformungen ausgesetzt ist. Die zum Plattieren benötigten Platinen werden auf eine oder beide Seiten des Kernbarrens aufgelegt. Das resultierende Paket aus einem Kernbarren, bestehend aus einer erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung, welcher ein- oder zweiseitig mit Platinen versehen ist, wird vor dem Warmwalzen bei 400 bis 500 °C vorgewärmt. Anschließend wird das Paket 4 in einem Reversiergerüst 5 oder alternativ auf einem Tandemgerüst 5a auf eine Warmbanddicke von 3 bis 10 mm warmgewalzt. Die Warmbandtemperatur beträgt beim Warmwalzen 250 bis 380 °C.

Nach dem Warmwalzen wird das Band auf einer Kaltwalze 6 kaltgewalzt. Erfindungsgemäß kann das Band, beispielsweise

um die Umformeigenschaften zu erzielen, nach dem Warmwalzen bei einer Temperatur von 300 °C bis 450 °C zwischengeglüht werden. Dies gilt auch für das Kaltwalzen, bei welchem die Zwischenglühung vor Erreichen der Enddicke ebenfalls bei einer Temperatur von 300 °C bis 450 °C stattfinden kann. Das fertig kaltgewalzte, erfindungsgemäße Aluminiumband oder -blech kann abhängig von den geforderten Eigenschaften einer Zustandsglühung auf den Endzustand in einem Kammerofen 7 unterzogen werden. Eine Zustandsglühung könnte aber auch in einem Durchlaufofen erfolgen.

Fig. 2 zeigt einen Wärmetauscher 8 im Rohr-Lamellen-Design in einer perspektivischen Ansicht. Zu erkennen ist, dass der Wärmetauscher aus einem Rohr 9, einem Rohrboden 10, Seitenteilen 11 sowie Lamellen 12 aufgebaut ist. Die Seitenteile 11 sowie der Rohrboden 10 werden vor dem Löten starken Umformungen unterworfen, so dass das für die Seitenteile 11 und den Rohrboden 10 vorgesehene Aluminiumband entsprechend gute Umformeigenschaften aufweisen sollte. Die Rohre 10 eines Wärmetauschers werden in der Regel durch Längsnahtschweißung hergestellt. Die Dicke des dabei verarbeiteten Rohrbandes beträgt zwischen 0,15 mm und 0,6 mm, vorzugsweise 0,15 bis 0,4 mm, wobei je nach Bauart des Wärmetauschers das Rohrband außen oder beidseitig lotplattiert wird. Die Anforderungen an das Umformvermögen für ein Rohrband sind eher gering, da es vor dem Löten nur einfach umgeformt wird. Nach dem Löten ist die Festigkeit bzw. die Warmfestigkeit des Rohres von entscheidender Bedeutung, da in den Rohren geführte Betriebsmittel unter hohen Betriebsdrücken stehen und das Rohr zum Teil hohen Betriebstemperaturen ausgesetzt ist. Ein erfindungsgemäßes Aluminiumband für den Rohrboden 10 weist typischerweise eine Dicke von 0,8 bis 2,5 mm, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 mm auf und wird vorzugsweise im

Zustand „weich“ hergestellt und verarbeitet. Hierzu wird die erfindungsgemäße Aluminiumlegierung nach dem Kaltwalzen auf den Endzustand „weich“ geglüht. Die Anforderungen an das Umformvermögen vor dem Löten sind bei dem Rohrbodenband hoch, da in der Regel eine Umformung mit hohem Umformgrad durchgeführt wird, die dem Abdichten und Befestigen, beispielsweise eines Wasserkastens, Sammlers, Luftanschlusses oder ähnlicher Bauteile dient. Das Rohrbodenband wird normalerweise einseitig plattiert, kann jedoch auch beidseitig plattiert sein. Aus Korrosionsschutzgründen kann der Rohrboden 10 wie auch das Rohr 9 eine andere Aluminiumlegierung als Schutzplattierung aufweisen, um noch korrosionsbeständiger zu sein. Die Seitenteile 11 werden aus einem Aluminiumband, bestehend aus einer erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung mit einer Wandstärke von 0,8 bis 1,8 mm, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 mm vorzugsweise im Zustand „weich“ hergestellt und verarbeitet. Ebenso wie bei dem Rohrboden 10 sind die Anforderungen an das Umformvermögen der Seitenteile hoch. Dies gilt auch für eine in der Figur 2 nicht dargestellte Scheiben eines Wärmetauschers, die bei Wärmetauschern in Scheiben-Lamellen-Bauart oder Wärmetauscher in Stapelscheiben-Bauart Verwendung finden.

Neben hohen Festigkeitswerten der Aluminiumlegierung wird insbesondere eine hohe Korrosionsbeständigkeit gefordert. Bei einer erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung wird durch den reduzierten Eisengehalt und erhöhten Kupfergehalt eine „in-situ-Ausbildung“ eines kathodischen Korrosionsschutzes während des Lötprozesses ermöglicht. Zunächst diffundiert Kupfer beim Löten aus den der Plattierschicht nahen Bereiche aus dem Kernmaterial in die Aluminiumlotschicht, so dass ein schützender Potentialgradient zum edleren Kernmaterial hin entsteht. Zum anderen diffundiert aus dem stark siliziumhaltigen Aluminiumlot Silizium in das

Kernmaterial des erfindungsgemäßen Aluminiumbandes und führt dort zu einer Ausbildung eines Ausscheidungssaumes aus AlMnSi-Phasen. Die AlMnSi-Phasen haben allerdings im Vergleich zur Kernlegierung ein negativeres Korrosionspotential. Kommt es zu einem Korrosionsangriff auf ein gelötetes Rohr, welches aus einem erfindungsgemäßen Aluminiumband hergestellt ist, wird die Korrosion aufgrund des Ausscheidungssaumes sich zunächst entlang der Länge des Rohres weiterentwickeln und nicht in das Kernmaterial eindringen, so dass eine Perforation des Rohres verhindert werden kann.

Schließlich wurde gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ein Aluminiumband zur Herstellung von Rohren für Wärmetauschern nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt und dessen Warmfestigkeit gemessen. Die Aluminiumlegierung des hergestellten Aluminiumbandes wies dabei folgende Legierungszusammensetzung auf:

Si = 0,6 Gew.-%,
Fe = 0,3 Gew.-%,
Cu = 0,4 Gew.-%,
Mn = 1,3 Gew.-%,
Mg = 0,3 Gew.-%,
Cr = 0,1 Gew.-%,
Zn = 0,01 Gew.-%,
Ti = 0,02 Gew.-%,

unvermeidbare Begleitelemente einzeln max.
0,1 %, in Summe max. 0,15 Gew.-% und als Rest
Aluminium.

Nach dem Löten wurde durch Messung der Streckgrenze die Warmfestigkeit bestimmt. Die Streckgrenze $R_{p0,2}$ betrug

72 MPa bei einer Prüftemperatur von 250 °C. Konventionelle Aluminiumlegierungen weisen deutlich geringere Streckgrenzen, insbesondere bei Prüftemperaturen von 250 °C, auf. Die Streckgrenzen der typischerweise verwendeten Aluminiumlegierungen für Rohre eines Wärmetauschers liegen bei Raumtemperatur unterhalb von 65 MPa. Beispielsweise weist eine konventionelle Legierung AA3003 nach dem Löten bei einer Temperatur von 250°C lediglich eine Streckgrenze $R_{p0,2}$ von unter 40 MPa auf. Durch den Zugewinn an Warmfestigkeit besteht daher mit der erfindungsgemäßen Aluminiumlegierung und dem erfindungsgemäßen Aluminiumband die Möglichkeit, die Wandstärken der Rohre, Rohrboden, Seitenteile und Scheiben eines Wärmetauschers weiter zu reduzieren, ohne die Betriebssicherheit der Wärmetauscher zu gefährden.

Patentansprüche

1. Warmfeste Aluminiumlegierung für Wärmetauscher, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung die folgenden Anteile an Legierungsbestandteilen in Gew.-% aufweist:

$$0,3 \% \leq \text{Si} \leq 1 \quad \%,$$

$$\text{Fe} \leq 0,5 \quad \%,$$

$$0,3 \% \leq \text{Cu} \leq 0,7 \quad \%,$$

$$1,1 \% \leq \text{Mn} \leq 1,8 \quad \%,$$

$$0,15 \% \leq \text{Mg} \leq 0,6 \quad \%,$$

$$0,01 \% \leq \text{Cr} \leq 0,3 \quad \%,$$

$$\text{Zn} \leq 0,10 \quad \%,$$

$$\text{Ti} \leq 0,3 \quad \%,$$

unvermeidbare Begleitelemente einzeln max. 0,1 %, in Summe max. 0,15 % und als Rest Aluminium.

2. Aluminiumlegierung für Wärmetauscher nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung die folgenden Anteile an Legierungsbestandteilen in Gew.-% aufweist:

$$0,15 \% \leq \text{Mg} \leq 0,3 \quad \%$$

$$\text{Zn} \leq 0,05 \quad \%$$

$$0,01 \% \leq \text{Ti} \leq 0,3 \quad \%.$$

3. Aluminiumlegierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumlegierung folgende Anteile der Legierungsbestandteile Si, Fe, Mn in Gew.-% aufweist:

$$0,5 \% \leq \text{Si} \leq 0,8 \%,$$

$$\text{Fe} \leq 0,35 \%,$$

$$1,1 \% \leq \text{Mn} \leq 1,5 \, \%.$$

4. Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumbandes oder -bleches für Wärmetauscher aus einer warmfesten Aluminiumlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Walzbarren im Stranggussverfahren gegossen wird, der Walzbarren vor dem Warmwalzen bei 400 bis 500 °C vorgewärmt wird, der Walzbarren zu einem Warmband gewalzt wird, wobei die Warmbandtemperatur 250 bis 380 °C und die Warmbanddicke am Ende des Warmwalzens 3 bis 10 mm beträgt und das Warmband auf Enddicke kaltgewalzt wird.
5. Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumbandes oder -bleches für Wärmetauscher nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Vorwärmen der Walzbarren homogenisiert wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumbandes oder -bleches für Wärmetauscher nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Warmband bei einer Temperatur von 300 bis 450 °C zwischengeglüht wird.

7. Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumbandes oder -bleches für Wärmetauscher nach einem der Ansprüche 4 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumband beim Kaltwalzen vor dem Erreichen der Enddicke bei einer Temperatur von 300 bis 450 °C zwischengeglüht wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumbandes oder -bleches für Wärmetauscher nach einem der Ansprüche 4 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Kaltwalzen eine Zustandsglühung auf den Endzustand bei 250 bis 400 °C erfolgt.
9. Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumbandes oder -bleches für Wärmetauscher nach einem der Ansprüche 4 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass der Walzbarren vor dem Vorwärmen ein- oder zweiseitig mit Platinen aus einer anderen Legierung versehen wird.
10. Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumbandes oder -bleches für Wärmetauscher nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass die Platinen aus einer Lotlegierung bestehen und als Lotlegierung ein Aluminiumlot, insbesondere eine Aluminiumlegierung mit 6 bis 13 Gew.-% Si, vorzugsweise eine AlSi_{7,5}- oder AlSi₁₀-Legierung verwendet wird.
11. Verfahren zur Herstellung eines Aluminiumbandes oder -bleches für Wärmetauscher nach einem der Ansprüche 4 bis 10,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s
das Warmband auf eine Enddicke von 0,1 bis 2,0 mm
kaltgewalzt wird.

12. Aluminiumband oder -blech aus einer
Aluminiumlegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3
hergestellt nach einem Verfahren nach Anspruch 4 bis
11.
13. Aluminiumband oder -blech nach Anspruch 12,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s
das Aluminiumband ein Rohrband, ein Rohrbodenband,
ein Seitenteilband oder ein Scheibenband zur
Herstellung eines Wärmetauschers ist.
14. Aluminiumband oder -blech nach Anspruch 13,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, d a s s
das Rohrband eine Enddicke von 0,15 bis 0,6 mm,
vorzugsweise 0,15 bis 0,4 mm, das Rohrbodenband eine
Enddicke von 0,8 bis 2,5 mm, vorzugsweise 0,8 bis 1,5
mm oder das Seitenteilband eine Dicke von 0,8 bis 1,8
mm, vorzugsweise 0,8 bis 1,2 mm oder das Scheibenband
eine Enddicke von 0,3 bis 1,0 mm, vorzugsweise 0,3
bis 0,5 mm aufweist.

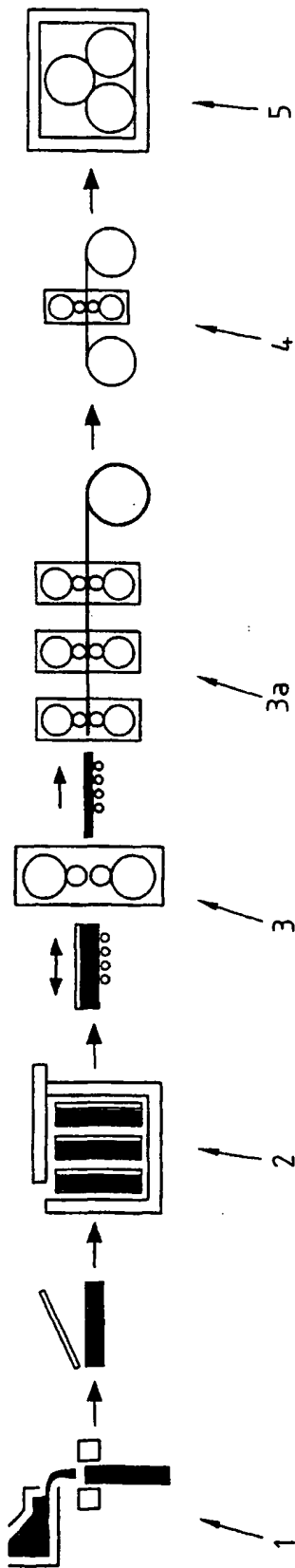


Fig.1

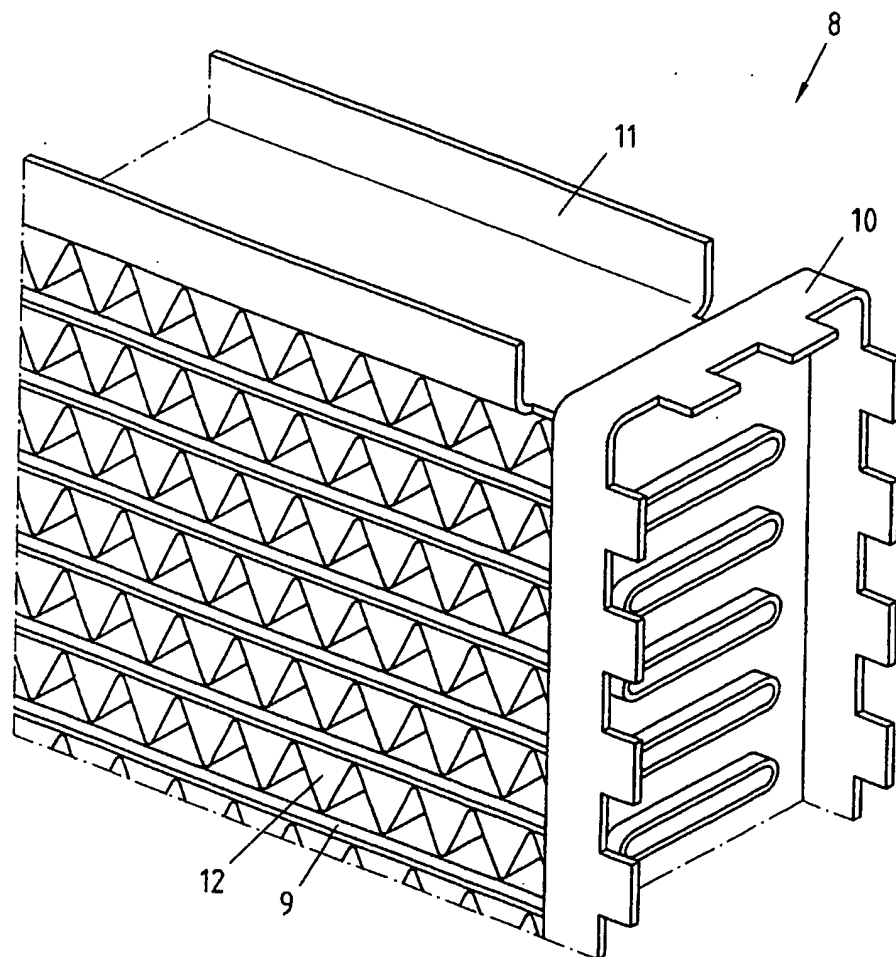


Fig.2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003398

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C22C21/00 C22F1/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C22C C22F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 718 072 A (HOOGO VENS ALUMINIUM WALZPRODUKTE GMBH; CORUS ALUMINIUM WALZPRODUKTE GM) 26. Juni 1996 (1996-06-26) Seite 2, Zeile 14 - Zeile 16 Seite 4, Zeile 9 - Zeile 36 * Seite 6, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 30; Beispiel 1; Legierungen C2, C4, C6, C8; Tabelle 1 * Ansprüche ----- -/--	1-3, 12-14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgelöhnt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/06/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Patton, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 6 391 129 B1 (HURD TIMOTHY JOHN ET AL) 21. Mai 2002 (2002-05-21) Spalte 1, Zeile 23 - Zeile 29 Spalte 5, Zeile 23 - Zeile 41 * Spalte 8, Zeile 35 - Spalte 9, Zeile 49; Beispiel 1; Legierungen 1, 3, 4; Tabelle 1 * Ansprüche	1-3, 12-14
X	EP 1 059 362 A (CORUS ALUMINIUM WALZPRODUKTE GMBH; CORUS ALUMINIUM N.V.) 13. Dezember 2000 (2000-12-13) Seite 2, Zeile 14 - Zeile 18 Seite 5, Zeile 16 - Zeile 25 * Seite 7, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 39; Beispiel 1; Legierungen 1, 3, 4; Tabelle 1 * Ansprüche	1-3, 12-14
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 02, 29. Februar 1996 (1996-02-29) -& JP 07 286250 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE), 31. Oktober 1995 (1995-10-31) Zusammenfassung Seite 5; Beispiel C; Tabelle 1	1-3, 12-14
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 017, Nr. 052 (C-1022), 2. Februar 1993 (1993-02-02) -& JP 04 263033 A (FURUKAWA ALUM CO LTD), 18. September 1992 (1992-09-18) Zusammenfassung Seite 3; Beispiel 2; Tabelle 1	1-3, 12-14
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 016, Nr. 544 (C-1004), 13. November 1992 (1992-11-13) -& JP 04 202735 A (FURUKAWA ALUM CO LTD), 23. Juli 1992 (1992-07-23) Zusammenfassung Seite 4; Beispiel C; Tabelle 1	1-3, 12-14
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 014, Nr. 356 (C-0745), 2. August 1990 (1990-08-02) -& JP 02 129333 A (MITSUBISHI ALUM CO LTD), 17. Mai 1990 (1990-05-17) Zusammenfassung Seite 5; Beispiel 6; Tabelle 1	1-3, 12-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/003398

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0718072	A	26-06-1996	EP	0718072 A1	26-06-1996
			CA	2165408 A1	20-06-1996
			DE	69531229 D1	14-08-2003
			DE	69531229 T2	03-06-2004
			JP	3012506 B2	21-02-2000
			JP	8232033 A	10-09-1996
			KR	178444 B1	18-02-1999
			US	5863669 A	26-01-1999

US 6391129	B1	21-05-2002	KEINE		

EP 1059362	A	13-12-2000	EP	1059362 A1	13-12-2000

JP 07286250	A	31-10-1995	JP	2990027 B2	13-12-1999

JP 04263033	A	18-09-1992	KEINE		

JP 04202735	A	23-07-1992	KEINE		

JP 02129333	A	17-05-1990	KEINE		
